

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-43511

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

| | | |
|----------------------------|------|----------------|
| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | P I |
| C 0 8 F 8/20 | | C 0 8 F 8/20 |
| 12/08 | | 12/08 |
| C 0 8 L 101/00 | | C 0 8 L 101/00 |
| C 0 9 K 21/14 | | C 0 9 K 21/14 |
| // (C 0 8 L 101/00 | | |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-204510

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月30日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市隅成町4560番地

(72) 発明者 香川 巧

山口県新南陽市政所4丁目6番6の308

(72) 発明者 岡 秀雄

山口県下松市東陽町7番4号

(54) 【発明の名称】 臭素化スチレンオリゴマー、その製造方法、及びそれを配合してなる難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 カチオン重合により得られるスチレンオリゴマーを臭素化することにより得られる臭素化スチレンオリゴマー、その製造方法及びそれを配合してなる難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 カチオン重合により得られるスチレンオリゴマーを触媒存在下、臭素化試剤により臭素化し、難燃性、耐熱性及び配合樹脂物性が良好な、新規な臭素化スチレンオリゴマーを得る。

(2)

特開平11-43511

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリスチレン換算の重畳平均分子量が300～1200の範囲で、臭素含量40～70重量%、軟化点50～150℃の範囲の淡黄色の粉末であり、熱天秤測定による熱安定性は5%減少が300℃以上、50%減少が350℃以上の物性を示すことを特徴とする臭素化スチレンオリゴマー。

【請求項2】 カチオン重合により得られる重畳平均分子量が300～1200の範囲のスチレンオリゴマーを、触媒存在下、臭素化試剤により臭素化することを特徴する請求項1に記載の臭素化スチレンオリゴマーの製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載の臭素化スチレンオリゴマーを樹脂に配合してなる難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 樹脂100重量部に対し、請求項1に記載の臭素化スチレンオリゴマーを5～50重量部配合することを特徴とする請求項3に記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な品質の優れた臭素化スチレンオリゴマー及びその製造方法、及びそれを配合してなる難燃性樹脂組成物に関する。本発明の臭素化スチレンオリゴマーは合成樹脂の難燃化に有用な化合物であり、各種電気製品等に多用される樹脂の難燃化に用いることが可能である。

【0002】

【従来の技術】合成樹脂の難燃化に関しては、種々の樹脂に対して、様々な臭素系難燃剤、リン酸エステル系難燃剤、無機系難燃剤が用いられ、用途により使い分けがなされている。代表的な難燃剤としてはデカブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモビスフェノール-A、TBA-エポキシオリゴマー、臭素化ポリスチレン、トリフェニルフォスフェート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

【0003】また、スチレンユニットを有する臭素系難燃剤としては、上記臭素化ポリスチレンの他にポリスチレン換算重畳平均分子量が約1400の臭素化スチレンオリゴマーが市販されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の臭素化ポリスチレンは、主にナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートに代表されるエンジニアリングプラスチックに使用されているが重畳平均分子量が約20万と高いために耐衝撃性ポリスチレン（以下HIPSと略す）、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合樹脂（以下ABSと略す）、ポリプロピレン（以下PPと略す）等の汎用樹脂に配合した場合、配合樹脂

2

HIPS、ABS、PP等の汎用樹脂に適用可能であるが、耐熱性が悪く、配合樹脂の色調が褐色を呈する問題がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高品質の臭素化スチレンオリゴマーについて鋭意検討した結果、カチオン重合により得られるスチレンオリゴマーを原料とし、臭素化することにより得られる臭素化スチレンオリゴマーは、耐熱性に優れ、また原料の重畳平均分子量を200～1000とすることにより従来品よりも優れた配合樹脂物性を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち本発明は、重畳平均分子量が300～1200の範囲で、臭素含量40～70重量%、軟化点50～150℃の範囲の淡黄色の粉末であり、熱天秤測定による熱安定性は5%減少が300℃以上、50%減少が350℃以上の物性を示すことを特徴とする臭素化スチレンオリゴマー、その製造方法、及びそれを配合してなる難燃性樹脂組成物である。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の臭素化スチレンオリゴマーは、重畳平均分子量が300～1200の範囲で、臭素含量40～70重量%、軟化点50～150℃の範囲の淡黄色の粉末であり、熱天秤測定による熱安定性は5%減少が300℃以上、50%減少が350℃以上の物性を示す。

【0010】本発明に具される原料のスチレンオリゴマーはスチレンモノマーを反応に不活性な溶剤中、塩化アルミニウム、三塩化鉄、三塩化アンチモン、トリフルオロボラン・エーテラート等のカチオン重合触媒存在下、反応させることにより得られるオリゴマーで、重畳平均分子量が300～1200のものが本発明に適用できる。

【0011】本発明の臭素化スチレンオリゴマーは反応に不活性な溶剤中、触媒存在下、原料のスチレンオリゴマーと臭素化試剤を反応させることにより得ることができる。

【0012】本発明に適用可能な触媒としては、具体的には塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化第二鉄、臭化第二鉄、四塩化チタン、三塩化チタン、五塩化アンチモン、三塩化アンチモン、三臭化アンチモン、塩化スズ、トリフルオロボラン・エーテラート等のルイス酸触媒が挙げられ、目的とする臭素化数によってこれら触媒を選択する。また、これら触媒は単独又は2種以上混合して使用しても何等支障はない。

【0013】触媒量としては、反応に具する原料オリゴマーの単位スチレンユニットに対して、あらゆる量で使

3

用は、反応が遅いか又は原料及び溶剤に由来する不純物により失活する場合があり、一方、余りにも過剰の使用は経済的ではない。したがって好ましくは、0.1モル/モル%~40モル/モル%の範囲である。

【0014】本発明に適用可能な臭素化試剤としては、具体的には臭素、塩化臭素であり、目的とする核臭素化数、使用する触媒及び得られる目的物の目標品質により使い分けるか又は混合して使用する。なお、塩化臭素を使用する場合においては、副反応として塩素化が発生し、目的物中に約0.1~5重量%の塩素が芳香環上に結合した状態で含有される。また、より白色の目的物を得るためには塩化臭素を用いることが好ましい。

【0015】臭素化試剤の使用量としては、目的とする原料オリゴマーの単位ユニットの核臭素化数により変更する。通常目的とする核臭素化数に対して等モル倍量以上5モル倍量以下を使用するが、好ましくは、当モル倍量以上1.5モル倍量以下の範囲であり、使用する触媒の種類、反応条件により使用量を決める。

【0016】反応に使用する溶剤としては、臭素化試剤及び触媒に対して不活性なものであれば、あらゆるものが使用可能で、具体的には、ジクロロメタン、ジブロモメタン、クロロホルム、プロモホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン等が挙げられる。

【0017】溶剤の使用量としては、反応に具する原料オリゴマーに対してあらゆる量比で使用可能であるが、1重量倍量以下では反応終了後の反応液粘度が高くなるため好ましくなく、また、100重量倍量以上では経済的ではない。従って好ましくは1.2重量倍量以上80重量倍量の範囲である。

【0018】反応温度としては、臭素化試剤、触媒及び目的とする核臭素化度により異なるが、通常、臭素を使用する場合は0℃~60℃の範囲、塩化臭素を使用する場合又は臭素及び塩化臭素を併用する場合は-30℃~20℃の範囲で実施する。臭素化試剤の滴下時間は本反応が発熱反応で、なおかつハロゲン化水素ガスを発生を伴うため、反応温度の制御が可能でなおかつ発生するハロゲン化水素ガスが系外で捕捉可能な条件下であれば特に規定はない。

【0019】臭素化試剤の添加終了後、直ちに後処理を行っても良いし、所定の温度で1~8時間熟成を行っても良い。

【0020】反応終了後、余剰の臭素化試剤をヒドラジン、亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤を添加することにより除害し、次いで、水洗、メタノール又は熱水等の貧溶媒に添加することにより晶析させ、さらに濾過、乾燥することにより目的物の臭素化スチレンオリゴマーを得る。

(3)

特開平11-43511

4

脂の機械性能及び色調を低下させることなく、高い難燃性能及び配合樹脂物性を発揮する。

【0022】本発明の臭素化スチレンオリゴマーを配合可能な樹脂としては、具体的には例えば、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂や、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-ビニルアセテート共重合体、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、発泡ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体（以下ABSと略す）、ポリプロピレン、石袖樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂が挙げられ、さらに熱可塑性樹脂を2種以上混合したポリカーボネート-ABS、ポリフェニレンエーテル-ポリスチレン等に代表されるポリマーアロイ等も例示できる。これらのうち、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-ビニルアセテート共重合体、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、発泡ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体（ABS）、ポリプロピレン、石袖樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂、さらに熱可塑性樹脂を2種以上混合したポリカーボネート-ABS、ポリフェニレンエーテル-ポリスチレン等に代表されるポリマーアロイが好適な樹脂である。

【0023】本発明の臭素化スチレンオリゴマーの樹脂への配合量としては、配合する樹脂の種類や目的とする難燃性能により異なり、特に限定するものではないが、通常樹脂100重量部に対して5~50重量部配合される。

【0024】本発明の臭素化スチレンオリゴマーを樹脂に配合するに当たり、三酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等の難燃助剤を添加しても良く、この場合、本発明の臭素化スチレンオリゴマー100重量部に対して通常5~80重量部添加される。さらに必要に応じて、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン誘導体の光安定剤、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤等を添加しても良く、この場合、本発明の難燃性樹脂組成物100重量部に対して通常0.05~5重量部添加される。これらの他、必要に応じて帯電防止剤やタルク、ガラスファイバー等の無機充填剤を添加しても良い。

【0025】本発明の臭素化スチレンオリゴマーの樹脂への配合方法としては、熱硬化性樹脂に配合する場合に

(4)

特開平11-43511

5

窒性樹脂に配合する場合には、例えば、コンカルブレンダーやタンブラーミキサーを用いて必要な配合試剤を混合し、二軸押出機等を用いてペレット化しても良い。これらの方法で得られた難燃性樹脂組成物の加工方法は、特に限定されるものではなく、例えば、押出成型、射出成型等を行い、目的とする成型品を得ることができる。

【0026】

【発明の効果】本発明の臭素化スチレンオリゴマーは、軟化点が200℃以下のため、汎用のポリプロピレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の樹脂に熔融分散し、樹脂の機械物性を低下させることなく高い難燃性能及び高い加工性を発現する。また、従来の臭素化スチレンオリゴマーに比べ耐熱性に優れ、成型加工時に樹脂変色の問題がなくなり、配合樹脂の着色用途への適用も可能となった。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0028】実施例1

攪拌機及び冷却ジャケット付き滴下ロートを備えた20×

元素分析結果

| | C | H | Br | Cl |
|---|--|-----|------|-----|
| 測定値(重量%) | 30.6 | 1.5 | 67.5 | 0.4 |
| 軟化点 | 97~129℃ | | | |
| 核磁気共鳴スペクトル(CDCI ₃ , ppm) | 81.0-1.8(m, 2H), 2.2-2.7(bs, 1.0H), 6.5-7.8(m, 2.3H) | | | |
| ゲルパーミエーションクロマトグラフ(THF): MW | =1038, MN=308, MW/MN=3.37 | | | |
| 熱天秤(10℃/min): 5%減少(325℃), 10%減少(344℃), 50%減少(382℃), 90% | × | | | |

元素分析結果

| | C | H | Br | Cl |
|---|--|-----|------|-----|
| 測定値(重量%) | 30.8 | 1.3 | 67.0 | 0.7 |
| 軟化点 | 78~112℃ | | | |
| 核磁気共鳴スペクトル(CDCI ₃ , ppm) | 81.0-1.8(m, 2H), 2.2-2.7(bs, 1.0H), 6.5-7.8(m, 2.4H) | | | |
| 熱天秤(10℃/min): 5%減少(308℃), 10%減少(342℃), 50%減少(363℃), 90% | × | | | |

【0035】実施例3~実施例4

実施例1又は実施例2で製造した臭素化スチレンオリゴマーを耐衝撃性ポリスチレン(以下HIPSと略す、三菱化学製HT-88)100重量部に対して、20重量

6

*リットルの下抜き5つ口丸底セパラブルフラスコに、カチオン重合で得られた重量平均分子量が900のスチレンオリゴマー700g、三塩化アンチモン55.0g及びジクロロメタン8000gを仕込み、氷浴上で0℃に冷却した。

【0029】次いで、0℃で、臭素1700g、塩素690g及びジクロロメタン3500gより調製した塩化臭素のジクロロメタン溶液を冷却ジャケット付き滴下ロートに4回に分けて仕込み、6時間かけて滴下、さらに同温度で6時間熱成を行った。

【0030】反応終了後、反応液に20重量%ヒドラジン水溶液を1リットル添加し、余剰の塩化臭素を除去の後、5リットルの水で3回洗浄、分液した。得られた反応液は4回に分け、鏡持したメタノール6リットル(合計24リットル)に添加することにより晶析させた後、濾過、1mmHgの減圧下120℃×4時間乾燥することにより目的とする臭素化スチレンオリゴマー1990gの淡黄色粉末を得た。

【0031】得られた臭素化スチレンオリゴマーの元素分析、軟化点、核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、ゲルパーミエーションクロマトグラフ、熱天秤測定の結果を示す。

【0032】

| | C | H | Br | Cl |
|-----------|------|-----|------|-----|
| 測定値(重量%) | 30.6 | 1.5 | 67.5 | 0.4 |
| %減少(515℃) | × | | | |

【0033】実施例2

実施例1と同じ反応装置を用い、重量平均分子量が570のカチオン重合で得られた原料に変更した以外、実施例1と同じ操作を行い臭素化スチレンオリゴマーの粉末1760gを得た。実施例1と同様に分析結果を以下に示す。

【0034】

| | C | H | Br | Cl |
|------------------|------|-----|------|-----|
| 測定値(重量%) | 30.8 | 1.3 | 67.0 | 0.7 |
| 成型温度45℃にて射出成型した。 | | | | |

【0036】得られた試料を用い、以下に示す方法により、燃焼性試験、加工性(流動性)、耐衝撃性、引張試験及び曲げ試験、並びに色差測定を実施した。

【0037】<燃焼性試験の評価方法>射出成型により得られた試料より作成した試験片について、酸素指数はJIS-K-7201に準拠し、UL燃焼試験はUL94V垂直燃焼性試験方法に準拠し、それぞれ測定した。

【0038】<加工性(流動性)の評価方法>得られたペレットを用い、JIS-K-6760に準拠して、メルトフローレート(200℃×5kg)を測定した。

(5)

特開平11-43511

7

8

て、アイゾット衝撃値を測定した。

【0040】＜引張試験＞射出成型により得られた試料から、3号ダンベルで打ち抜き試験片を作成し、引張り速度200mm/分で測定した。

【0041】＜曲げ試験＞射出成型により得られた試料から試験片を作製し、JIS-K-7203に準拠し測定した。

【0042】＜色差測定＞射出成型により得られた試料*

*から50mm×50mm×2mmの試験片を作製し、色差計を用い標準白板との色差を下式により算出した。

$$【0043】 W = \{ (100 - L)^2 + a^2 + b^2 \}^{1/2}$$

〈式中、L、a、bは試験片の測定値を表す〉これらの結果を表1にあわせて示す。

【0044】

【表1】

| ＜配合組成（重量部）＞ | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 | 参 考 |
|---|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| HIPS | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 実施例1の臭素化スチレンオリゴマー | 20 | — | — | — |
| 実施例2の臭素化スチレンオリゴマー | — | 20 | — | — |
| 市販の臭素化スチレンオリゴマー | — | — | 20 | — |
| 三酸化チタン | 6.7 | 6.7 | 6.7 | — |
| 燃焼性試験 酸素指数 (O.I.%) ¹⁾ UL-94V燃焼性 ²⁾ 1/8インチ 1/16インチ | 25.0 V0 V2 | 25.0 V0 V2 | 25.0 V0 V2 | 18.5 HB HB |
| 加工性（流動性）MFR | 16 | 20 | 8.2 | 7.6 |
| 取衝撃性 (kgf・cm/cm ²) | 4.1 | 4.4 | 2.8 | 8.20 |
| 引張試験 降伏強さ (kgf・cm/cm ²) 破断強さ (kgf・cm/cm ²) 伸び率 (%) | 325 288 31 | 310 265 30 | 308 263 23 | 297 257 43.2 |
| 曲げ試験 曲げ弾性率 (kgf・cm/cm ²) 曲げ強さ (kgf・cm/cm ²) | 24400 491 | 23500 523 | 24500 445 | 22000 419 |
| 色差試験 (W値) | 85.6 | 82.1 | 59.2 | — |

1) 酸素指数 : スガ試験機製 ON-1型
2) UL94V燃焼性試験 : スガ試験機製 UL-94V型

【0045】比較例1

市販の臭素化スチレンオリゴマー（Ferro社バイロ
チェックLM）を用い、実施例3～実施例4と同様にH※

30※IPSに配合し、評価試験を実施した。結果を表1にあ
わせて示す。また、HIPS単独での各種評価結果も参
考として表1に示した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

FI

C08L 25:06)